

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-283567

(43)Date of publication of application : 09.12.1987

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

(21)Application number : 61-125633

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 02.06.1986

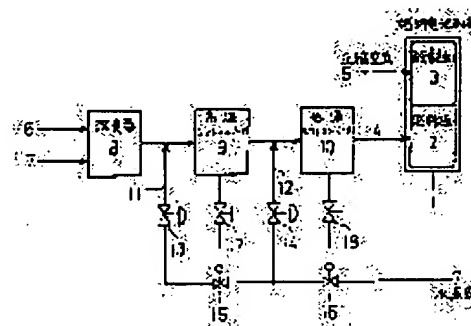
(72)Inventor : TAKEU TOSHIHIKO

(54) METHANE REACTION PREVENTIVE METHOD OF FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the heating and the damage of reformer system equipments, by introducing steam to the down stream of a reformer and the down stream of a high temperature shift converter, when the pipings and equipments on the down stream of the reformer detect the temperature rise to show the generation of a methane reaction.

CONSTITUTION: When a temperature transmitter detects the temperature rise to show the generation of a methane reaction, a control valve 13, and automatic breaker valves 15 and 16 are opened by the direction from a control computer, to introduce the steam. Since the methane reaction is converted to make the reverse reaction proceed depending on the equilibrium movement rule by introducing the steam, the heating and the damage of the reformer system equipments can be prevented.



⑫ 公開特許公報(A)

昭62-283567

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 M 8/06

識別記号

庁内整理番号

R-7623-5H

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池装置のメタン化反応防止方法

⑯ 特 願 昭61-125633

⑰ 出 願 昭61(1986)6月2日

⑱ 発 明 者 竹 生 俊 彦 川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代 理 人 弁理士 猪股 祥晃 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池装置のメタン化反応防止方法

2. 特許請求の範囲

(1) 改質器、高温シフトコンバータ、低温シフトコンバータおよび燃料電池本体からなる燃料電池装置において、前記改質器の下流側の配管、機器でメタン化反応発生を示す温度上昇を検知した場合、その改質器下流および高温シフトコンバータ下流に水蒸気を導入し、平衡移動の法則(ル・シャトリエの法則)にしたがってメタン化反応の逆反応を進行させることを特徴とする燃料電池装置のメタン化反応防止方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は燃料電池の燃料を生成する改質システムに関し、特に改質器触媒の流出に起因するメタン化反応による改質システム機器の加熱・損傷を防止し、燃料電池の信頼性向上を図り得る様にし

た燃料電池装置のメタン化反応防止方法に関する。

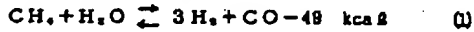
(従来の技術)

近年、公害要因が少なくエネルギー変換効率が高い発電装置として、燃料電池の実用化が大きな期待を集めており、官民による燃料電池の開発が強力に推進されてきている。この燃料電池は通常電解質を含浸したマトリックスを挟んで一対の多孔質電極を配設するとともに、一方の電極の背面に水素等の燃料を接触させ、また他方の電極の背面に酸素等の酸化剤を接触させ、このとき起こる電気化学的反応を利用して、上記電極間から電気エネルギーを取り出すようにしたものである。この燃料電池においては、前記燃料と酸化剤が供給されている限り高い変換効率で電気エネルギーを取り出すことのできるものである。

第2図は、水素・酸素型燃料電池プラントのシステム例を抜いた系統図である。燃料電池本体1は燃料極2と酸素極3とからなる。燃料極2へは燃料として改質水素4が、酸素極3へは酸化剤として圧縮空気5が導入され電気化学反応により

電気エネルギーが得られる。

燃料である改質水素4は、天然ガス6（主成分はメタン（ CH_4 ））と水蒸気7を改質器8に導入し下記の化学反応式(1)で表わされる改質反応を行なうことにより得られる。



改質反応は吸熱反応であり、ニッケル系触媒存在下で約700～800℃において進行する。

改質器8の出口ガスは高温シフトコンバータ9、さらに低温シフト10へ導入され、下記の化学反応式(2)で表わされるシフト反応が行なわれる。シフト反応では改質反応で生成した一酸化炭素（ CO ）を水蒸気7（ H_2O ）と反応させ、さらに改質水素4を生成する。シフト反応は発熱反応であり、高温シフトコンバータ9では鉄・クロム系触媒の存在下で約380～410℃で、また低温シフトコンバータ10では銅・亜鉛系触媒の存在下で約200～250℃において進行する。



以上の改質反応及びシフト反応により天然ガス

ているためメタン化反応が進行可能となる。高温シフトコンバータ9付近においてメタン化反応が進行すると、反応による発熱量が大きいので配管・反応容器が過熱され損傷する恐れがある。

本発明の目的は、改質器触媒の流出に起因するメタン化反応による改質システム機器の加熱・損傷を防止し得る燃料電池装置のメタン化反応防止方法を提供することにある。

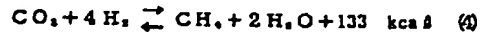
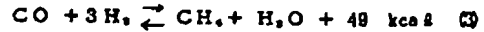
〔発明の構成〕

（問題点を解決するための手段および作用）

本発明による燃料電池装置のメタン化反応防止方法は、改質器、高温シフトコンバータ、低温シフトコンバータおよび燃料電池本体からなる燃料電池装置において、前記改質器の下流側の配管、機器でメタン化反応発生を示す温度上昇を検知した場合、その改質器下流および高温シフトコンバータ下流に水蒸気を導入し、平衡移動の法則（ルシャトリエの法則）にしたがってメタン化反応の逆反応を進行させることを特徴とするものである。本発明においては、水蒸気の導入によつてメタ

6は、主に改質水素4及び二酸化炭素（ CO_2 ）となる。

以上の反応の副反応としてメタン（ CH_4 ）を生成するメタン化反応がある。メタン化反応は下記の化学反応式(3)、(4)で表わされる。



メタン化反応は改質反応の逆反応であり、改質反応触媒のニッケル系触媒存在下で約230～510℃において進行する。この温度は高温シフトコンバータ9でのシフト反応温度約380～410℃を含んでいる。メタン化反応は発熱反応であり、メタン化反応による温度上昇はシフト反応の温度上昇に比べて大きい。

（発明が解決しようとする問題点）

ところで改質器8の触媒は改質反応時の機械強度劣化および流動による摩滅から徐々に微粉化し、改質器8の下流へ流出することが知られている。流出した触媒が高温シフトコンバータ9付近にまで到達すると、上記のように温度条件が満たされ

メタン化反応は防止され、改質器触媒の流出に起因するメタン化反応による改質システム機器の過熱・損傷を防止することができる。

（実施例）

以下本発明を第1図について説明する。第1図は本発明による燃料電池装置のメタン化反応防止方法を適用する燃料電池システムを示した系統図で、第2図と同一符号は同一部分を示してある。図面においては第2図に示した従来の燃料電池システムの改質器8下流および高温シフトコンバータ9下流に水蒸気供給ライン11、12、水蒸気流量制御弁（以下単に制御弁と称する）13、14、自動しゃ断弁15、16を設置し、また高温シフトコンバータ9および低温シフトコンバータ10にはそれぞれドレン弁17、18と温度トランスミッタ19、20とを設置している。

次にこの様に構成した燃料電池システムに対する本発明の作用についてのメタン化反応防止方法を説明する。まず通常運転時には、制御弁13、14、自動しゃ断弁15、16およびドレン弁17、18は閉で

ある。

ここで温度トランスミッタ19あるいは改質器8下流の図示しない配管・機器に設置された図示しない温度トランスミッタがメタン化反応発生を示す温度上昇を検知した場合、制御用コンピュータからの指示により制御弁13、自動しゃ断弁15、16が開となり水蒸気を導入する。

水蒸気の導入により前述(3)、(4)式で表わされるメタン化反応は平衡移動の法則（ル・シャトリエの法則）に従い逆反応が進行するため、機器の過熱が防止される。そして水蒸気導入後はドレン弁17を開としドレンを行なう。

同様に高温シフトコンバータ9と低温シフトコンバータ10との間においてメタン化反応発生を示す温度上昇が起きた場合は、制御弁14を開にして低温シフトコンバータ10の上流側にも水蒸気導入し、同様にメタン化反応を防止する。

〔発明の効果〕

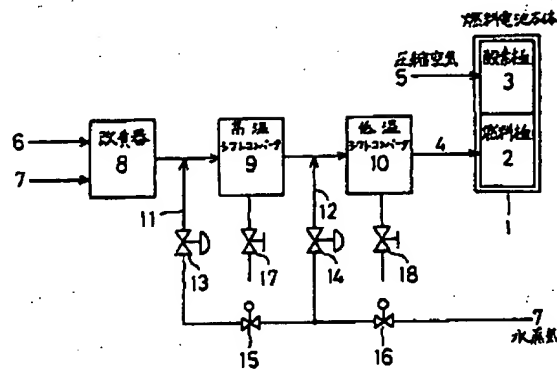
以上のように本発明においては、燃料電池システムの系においてメタン化反応の発生を示す温度

上昇を検出した場合、直ちに改質器下流および高温シフトコンバータ下流に水蒸気を導入する方法を適用したことにより、メタン化反応は抑制されてメタン化反応による改質システム機器の過熱・損傷を防止することができ、燃料電池の信頼性向上をはかれる効果がある。

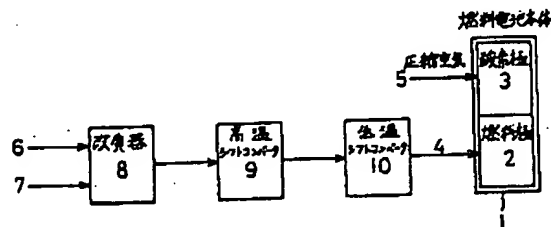
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による燃料電池装置のメタン化反応防止方法を適用する系統図、第2図は従来の燃料電池システムを示す系統図である。

- | | |
|------------------|-------------|
| 1…燃料電池本体 | 2…燃料極 |
| 3…酸槽極 | 4…改質水素 |
| 5…圧縮空気 | 6…天然ガス |
| 7…水蒸気 | 8…改質器 |
| 9…高温シフトコンバータ | |
| 10…低温シフトコンバータ | |
| 11, 12…水蒸気供給ライン | |
| 13, 14…水蒸気流量制御弁 | |
| 15, 16…自動しゃ断弁 | 17, 18…ドレン弁 |
| 19, 20…温度トランスミッタ | |



第 1 図



第 2 図